

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA,
HORNICKO - GEOLOGICKÁ FAKULTA

INSTITUT ENVIROMENTÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

Sorpce arzenu na fylosilikátech

The Sorption of arsenic on phylosilicates

bakalářská práce

Autor:

Zuzana Grelová

Vedoucí bakalářské práce:

doc. Ing. Petr Praus, Ph.D.

OSTRAVA 2009

Zadání bakalářské práce

Student:

Zuzana Grelová

Studijní program:

B2102 Nerostné suroviny

Studijní obor:

2102R006 Technologie a hospodaření s vodou

Téma:

Sorpce arzenu na fylosilikátech
Sorption of arsenic on phyllosilicates

Zásady pro vypracování:

Seznam doporučené odborné literatury:

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Petr Praus, Ph.D.**

Datum zadání: 31.10.2008

Datum odevzdání: 30.04.2009



prof. Ing. Vojtech Dirner, CSc.
vedoucí institutu



prof. Ing. Vladimír Slivka, CSc., Dr. h.c.
děkan fakulty

Autorské prohlášení

- *Celou bakalářskou práci včetně příloh, jsem vypracoval(a) samostatně a uvedl(a) jsem všechny použité podklady a literaturu.*
- *Byl(a) jsem byl seznámen(a) s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména § 35 – využití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a využití díla školního a § 60 – školní dílo.*
- *Beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB-TUO) má právo nevýdělečně, ke své vnitřní potřebě, bakalářskou práci užít (§ 35 odst. 3).*
- *Souhlasím s tím, že jeden výtisk bakalářské práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB-TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé bakalářské práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.*
- *Bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.*
- *Bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).*

V Ostravě dne 30. 4. 2009

Zuzana Grelová

Ráčkova 32, 71600 Ostrava

„Místopřísežně prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně.“

V Ostravě 30.4.2009

Zuzana Grelová

Ráda bych poděkovala vedoucímu bakalářské práce Doc. Ing. Petru Prausovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, připomínky, za trpělivost a čas.

Také bych ráda poděkovala Ing. Ondřeji Kozákovi za pomoc při uskutečnění mé bakalářské práce (zejména při experimentální části). Za rady, poskytnuté materiály, ochotu pomoci a přátelský přístup.

Dále velmi děkuji laborantce paní Anně Svačinové za technickou pomoc v laboratoři a za mimořádně užitečné praktické rady.

Děkuji

Zuzana Grelová

Anotace

V bakalářské práci byla prostudována sorpce arzenitých iontů na montmorillonitu. Rovnovážné koncentrace As (III) po adsorpci byly měřeny metodou plamenové atomové absorpční spektrometrie. Původní sodná forma montmorillonitu vykazovala malou účinnost adsorpce, proto bylo přistoupeno k interkalaci. Pro interkalaci byly použity kationové tenzidy cetylpyridinium a hexadecyltrimethylamonium. Výsledky měření dokazují, že adsorpce může být popsána Langmuierovou, Freundlichovou a Temkinovou adsorpční izotermou. V případě adsorpce As (III) na montmorillonit interkalovaný cetylpyridiniem a hexadecyltrimethylamoniem naměřeným hodnotám nejlépe odpovídá Langmuierova izoterma. Maximální adsorbované množství bylo $0,0256 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ v případě montmorillonitu interkalovaného hexadecyltrimethylamoniem a $0,0174 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ případě montmorillonitu interkalovaného cetylpriridiniem.

Klíčová slova: adsorpce, sorbent, fylosilikáty, montmorillonit, arzen, těžké kovy, iontová výměna, adsorpční izotermy

Summary

In barchelor work the adsorption of arsenious ions onto montmorillonite was studied. Equilibrium concentrations As (III) in solution after adsorption were measured by atomic absorption spectroscopy. The original sodium montmorillonit seemed to have low adsorption efficiency, therefore intercalated form were prepared. For this purpose cationic surfactants cetylpyridinium and hexadecyltrimethylamonium were used. The results demonstrate that adsorption process can be described with Langmuir, Freundlich or Temkin adsorption isotherms. In case of the sorption As (III) onto montmorillonite intercalated with cetylpyridinium and hexadecyltrimethylamonium, Langmuir isotherm fits the data best. Maxima of adsorbed amounts were $0,0256 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ in case of hexadecyltrimethylamonium montmorillonite and $0,0174 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ in case of cetylpyridinium montmorillonite.

Keywords: adsorption, adsorbent, phyllosilicates montmorillonite, arsenic, heavy metals, ion exchange, adsorption isotherms

OBSAH

<u>1. ÚVOD</u>	<u>10</u>
<u>2. TEORETICKÁ ČÁST</u>	<u>11</u>
2.1. TĚŽKÉ KOVY VE VODÁCH	11
2.1.1.GENEZE	11
2.1.2.VÝSKYT VE VODĚ	12
2.1.3.KONCENTRACE TĚŽKÝCH KOVŮ VE VODĚ	12
2.1.4.VÝZNAMNÉ VLASTNOSTI TĚŽKÝCH KOVŮ	14
2.1.5.LEGISLATIVNÍ OPATŘENÍ PRO KONTROLU JAKOSTI VOD	15
2.2. ARZEN JAKO CHEMICKÝ PRVEK	16
2.2.1.GENEZE	17
2.2.2.VÝSKYT VE VODÁCH	18
2.2.3.FORMY VÝSKYTU	19
2.2.4.SLOUČENINY ARZENU	20
2.2.5.VLASTNOSTI A VÝZNAM	21
2.3. JÍLOVÉ MINERÁLY	22
2.3.1.KLASIFIKACE JÍLOVÝCH MINERÁLŮ	23
2.3.2.STRUKTURA FYLOSILIKÁTŮ	23
2.4. FYZIKÁLNĚ CHEMICKÉ PRINCIPY SORPCE	26
2.4.1.DRUHY ADSORPCE	27
2.4.2.KVALITATIVNÍ POPIS ADSORPCE	28
2.4.3.ADSORPCE Z ROZTOKŮ	30
2.4.4.ADSORPCE NA HYDRATOVANÝCH OXIDECH	31
2.4.5.ADSORPCE NA HLINITOKŘEMIČITANECH	32

<u>3.</u>	<u>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</u>	<u>33</u>
3.1.	PŘÍPRAVA EXPERIMENTU	33
3.1.1.	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	33
3.1.2.	POUŽITÉ PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ	33
3.2.	POSTUP EXPERIMENTU	34
3.2.1.	PŘÍPRAVA INTERKALÁTŮ	34
3.2.2.	POSTUP PŘÍPRAVY ADSORPCE	34
<u>4.</u>	<u>VÝSLEDKY A DISKUZE</u>	<u>35</u>
4.1.	ADSORPCE AS (III) NA NA-MMT	35
4.2.	HODNOCENÍ ADSORPCE AS (III) NA NA-MMT	36
4.3.	ADSORPCE AS (III) NA INTERKALOVANÉM MMT	36
4.3.1.	ADSORPČNÍ IZOTERMY PRO SORPCI AS (III) NA CTM-MMT	38
4.3.2.	ADSORPČNÍ IZOTERMY PRO SORPCI AS (III) NA CP-MMT	40
4.4.	HODNOCENÍ SCHOPNOSTI SORPCE AS (III) INTERKALOVANÉHO MMT	41
<u>5.</u>	<u>ZÁVĚR</u>	<u>43</u>
<u>6.</u>	<u>LITERATURA</u>	<u>44</u>
	SEZNAM OBRÁZKŮ	46
	SEZNAM TABULEK	47
	SEZNAM PŘÍLOH	48
	PŘÍLOHA	49

Seznam použitých zkratek

AAS	atomová absorpční spektrometrie
ATP	adenosintrifosfát
CPC	cetylpyridinium chlorid
CP-MMT	montmorillonit interkalovaný cetylpyridiniem
CTMB	hexadecyltrimethylamonium bromid
CTM-MMT	montmorillonit interkalovaný hexadecyltrimethylamoniem
MMT	montmorillonit
Na-MMT	sodná forma montmorillonitu

1, Úvod

Arzen je těžký kov, který se v přírodě vyskytuje nejčastěji ve formě sulfidů – jako arzenopyrit a auripigment, nebo i jako ryzí prvek v několika modifikacích: šedá, žlutá, černá, hnědá, tyto se vyskytují v malých množstvích při jiných sulfidických rudách. Zvětráváním těchto zemin se pak arzen dostává do podzemních a povrchových vod. Bývá příčinou různých akutních i chronických nemocí. Je označován jako karcinogenní a teratogenní (způsobuje vrozené vady). Zejména v Indii a Číně, kde se nalézají bohatá ložiska, působí vysoké koncentrace arzenu ve vodách značné problémy. Přitom se jedná o prvek obtížně odstranitelný, protože jsou jeho sloučeniny poměrně stálé.

Tato bakalářská práce se zabývá možnostmi sorpce arzenu na sodné formy montmorillonitu (Na-MMT) a interkalované formy montmorillonitu. K interkalaci byly použity dva odlišné tenzidy (CP a CTM). Pro studium účinnosti sorpce a jejich srovnání byla použita instrumentální metoda atomové absorpční spektrometrie.

Cílem práce je:

Prostudovat sorpci arzenu na sodné formě montmorillonitu.

Prostudovat sorpci arzenu na interkalovaných formách montmorillonitu.

2, Teoretická část

Tato část bakalářské práce se zabývá obecným vymezením pojmů, vlastnostmi arzenu a fylosilikátů a principem sorpce jako fyzikálně-chemické metody pro jeho odstranění ze znečištěné vody.

2.1. Těžké kovy ve vodách

Ve vodách se přirozeně vyskytuje většina kovů a polokovů periodické soustavy prvků. V souvislosti s pojmem znečištění vody je často zmiňována tzv. skupina těžkých nebo toxických kovů. Jako těžké kovy se zpravidla označují chemické prvky s měrnou hmotností nad $5\,000\text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ [1].

2.1.1. Geneze

Ke vnášení těžkých kovů do vod dochází mnoha způsoby. Nejčastější dělení kovů ve vodě je podle toho, jakým způsobem byl do systému kov zanesen [1]:

K obohacení vody **těžkými kovy přírodního původu** může docházet:

- Stykem vody s horninami a půdou s obsahem příslušného kovu.
- Vulkanickou činností.

Dále může dojít k obohacení vody **těžkými kovy antropogenního původu**:

- Z odpadní vody z těžby, zpracování a úpravy rud.
- Vody z hutí a válcoven.
- Odpadní vody ostatního průmyslu (fotografický, textilní atd.)
- Zemědělské přípravky obsahující daný kov (nejčastěji Hg, Zn, Ba, As)
- Těžké kovy původem z atmosféry, kde jako exhalace ze spalování fosilních paliv a výfukových plynů prostřednictvím atmosferické vody přejdou do jejího kapalného skupenství.

- A v neposlední řadě jsou původci materiály, se kterými je voda ve styku.

2.1.2. Výskyt ve vodě

Těžké kovy se mohou ve vodách vyskytovat jak ve formě rozpuštěné, tak nerozpuštěné. Jako rozpuštěné látky se především vyskytují jako jednoduché ionty, nebo jako komplexy s anorganickými, či organickými ligandy. Ve formě nerozpuštěných sloučenin jsou tyto látky vázány adsorpcí – pak tvoří suspenze a koloidy, někdy mohou tvořit přímo sraženinu, nebo být zabudovány do biomasy.

2.1.3. Koncentrace těžkých kovů ve vodě

Koncentrace daného kovu (resp. polokovu) v závislosti na čase obvykle kolísá. Kolísání závisí na přísunu dané látky do systému. Např. pokud je voda ve styku se sedimenty, koncentrace bude záviset spíše na případném průtoku.

Obecně aktuální koncentrace daného těžkého kovu závisí na chemické a adsorpční rovnováze daného systému (viz. odstavec 2.3). Lze říci, že koncentrace se mění podle převládajících imobilizačních a demobilizačních procesů. [1]

Imobilizačním procesem rozumíme snížení koncentrace látky ve vodě, kdy výsledkem je navázání daného prvku do sloučeniny, čímž je omezena schopnost migrace daného prvku v systému.

Mezi imobilizační procesy řadíme:

- Alkalizaci vody – způsobuje srážení kovu (vznikají oxidy, uhličitany a sulfidy daného kovu)
- Oxidaci prvku na vyšší oxidační stupeň
- Adsorpce na tuhých fázích (tímto se rozumí na nerozpuštěných látkách a na povrchu sedimentů)
- Inkorporace do biomasy (přímé začlenění do organismu)

Remobilizační procesy jsou děje právě opačné, kdy dochází ke zvyšování koncentrace látky prostřednictvím jejího uvolňování ze sloučenin vzniklých např. imobilizačním procesem zpět do kapaliny.

Patří zde:

- Rozpouštění sloučenin při poklesu pH
- Redukce prvku na nižší oxidační stupeň
- Tvorba komplexů
- Desorpce (zpětné uvolňování sorbovaných látek do roztoku)
- Uvolňování z biomasy (např. při odumírání biomasy)

Z předchozího textu je patrné že celková koncentrace dané látky je rozdělena do několika systémů. Pro celkový přehled koncentrace kovů je proto nutné toto zahrnout do případné analýzy. Celková koncentrace kovu v daném roztoku je pak součtem jednotlivých koncentrací.

Bilance celkové koncentrace kovů: [1]

$$c(M_{celk}) = c(M_{rozp}) + c(M_{nerozp}) = c(M_{rozp}) + c(M_{sraž}) + c(M_{adsorb}) + c(M_{biomasa})$$

$c(M_{celk})$ celková koncentrace daného kovu

$c(M_{rozp})$ koncentrace rozpuštěné části celkového obsahu

$c(M_{nerozp})$ koncentrace nerozpuštěné části celkového obsahu

$c(M_{sraž})$ koncentrace části celkového obsahu ve sraženině

$c(M_{adsorb})$ koncentrace adsorbované části celkového obsahu

$c(M_{biomasa})$ koncentrace části celkového obsahu inkorporované do biomasy

Existují vody které mají mimořádně velké koncentrace těžkých kovů. Jedná se především o vody důlní, vody v okolí rud a vulkanické vody.

2.1.4. Významné vlastnosti těžkých kovů

Schopnost tvorby komplexů

Komplexotvornost těžkých kovů je jednou z nejvýraznějších a nejvyužívanějších vlastností těchto látek. Jedná se o změnu chemických, fyzikálně chemických a biologických vlastností, které ovlivňují schopnost migrace daného prvku v systému a zejména pak jeho odstranitelnost ze systému. Vhodnou reakcí a následným vznikem komplexní sloučeniny lze dosáhnout výrazného snížení toxicity - komplexní sloučeniny totiž výrazně pomaleji pronikají do buněk – v závislosti ke své velikosti a náboji (na rozdíl od menších a mnohem jednodušších iontových sloučenin).

Komplexní formy se pak mohou snáze biochemicky transformovat (např. anorganický As^V podléhá v sedimentu redukci na As^{III} a postupnou metylací vzniká $(CH_3)As$). [1]

Toxicita

Pod pojmem toxicita se rozumí schopnost dané látky nepříznivě ovlivňovat živé organismy. Toxicita těžkých kovů je především schopnost snižovat propustnost buněčných membrán a rozkládat ATP (Adenosintrifosfát – biochemické činidlo uvnitř buňky se schopností vratně uschovat relativně velké množství energie (asi 50 kJ) [4]), dále inhibují růst a činnost enzymů, s čímž souvisí i to, že ruší samočisticí schopnost přírodních vod a zobtížňují biologické fáze čištění odpadních vod v čistírnách.

Míra toxicity jednoho prvku nemusí být za daných okolností vždy stejná, jelikož její konkrétní velikost závisí na mnoha faktorech: např. na teplotě, pH, obsahu dalších látek ve vodě, oxidačním stupni apod.

Schopnost akumulace

Těžké kovy vykazují dobrou schopnost vázat se do sedimentů (sorbované na usazené a nerozpustné látky). Tato zdánlivě kladná vlastnost pro úpravu a čištění vod je naopak nepříznivá pro následné kalové hospodářství, protože snižuje využitelnost čistírenských kalů. Akumulace může také znamenat hromadění v organizmech – ať už se jedná o faunu či flóru.

2.1.5. Legislativní opatření pro kontrolu jakosti vod

Určující zákon: 020/2004 Sb., kterým se mění zákon č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon).

Dále jsou povolené limity stanoveny v nařízení Vlády ČR 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, ve znění pozdějších předpisů a vyhlášce Ministerstva Zemědělství 20/2002 Sb., o způsobu a četnosti měření množství a jakosti vody.

Limit arzenu pro pitnou a teplou vodu je stanoven 10 $\mu\text{g/l}$ – **nejvyšší mezní hodnota** dle vyhlášky č. 252/2004 Sb.

Tabulka 1: Kvalitativní limity pro koncentraci vybraných kovů ve vodě [8]

Kov	Podzemní a pitná voda $[\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}]$	Povrchová voda $[\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}]$	Těžba a zpracování rud $[\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}]$	Barevná metalurgie $[\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}]$
As	0,010	0,020	0,500	-
Pb	0,010	0,015	0,500	0,500
Cu	1,000	0,030	1,000	0,500
Zn	-	0,200	3,000	2,000
Cr	0,050	0,050	-	0,500
Ni	0,020	0,050	-	0,500

V závislosti na použité technologii, fyzikálně chemickými procesy lze z vody odstranit přibližně 20% - 90% z celkového obsahu těžkých kovů [1].

2.2. Arzen jako chemický prvek

Název prvku Arzen, (lat. Arsenicum) pochází z řeckého slova arsenikon, které je odvozeno z perského az-zarníkh, což znamená zlatožlutý pigment (zar = zlato) [3]. Arzen je toxický polokov, známý od starověku.

Tabulka 2: Charakteristika prvku Arzen [2]

Charakteristika:	Hodnota:
Protonové číslo	33
Relativní atomová hmotnost	74,9216
Elektronová konfigurace	$[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^3$ (rozepsáno: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$)
Teplota tání	817 °C (1 090 K)
Teplota varu	614 °C (887 K) (sublimace)
Paulingova elektronegativita	2,18
Hustota	5,27 g/cm ³
Tvrdost	3,5 (Mohsova stupnice tvrdosti)

2.2.1. Geneze

V přírodě se arzen vyskytuje nejčastěji ve formě sulfidů – jako arzenopyrit $FeAsS$ (např. ložisko Koroužné [6]) a auripigment As_2S_3 , nebo i jako ryzí prvek v několika modifikacích: šedá, žlutá, černá, hnědá, tyto se vyskytují v malých množstvích při jiných sulfidických rudách.

Zvětráváním těchto zemin se pak arzen dostává do podzemních a povrchových vod.

Obsah As v různých typech půd [7]:

granitické půdy :	3,6 mg/kg
písčité půdy :	5,1 mg/kg
aluviální půdy :	8,2 mg/kg
černozem :	8,8 mg/kg

Mezi **antropogenní zdroje** arzenu patří zejména spalování fosilních paliv a dále různé druhy odpadních vod:

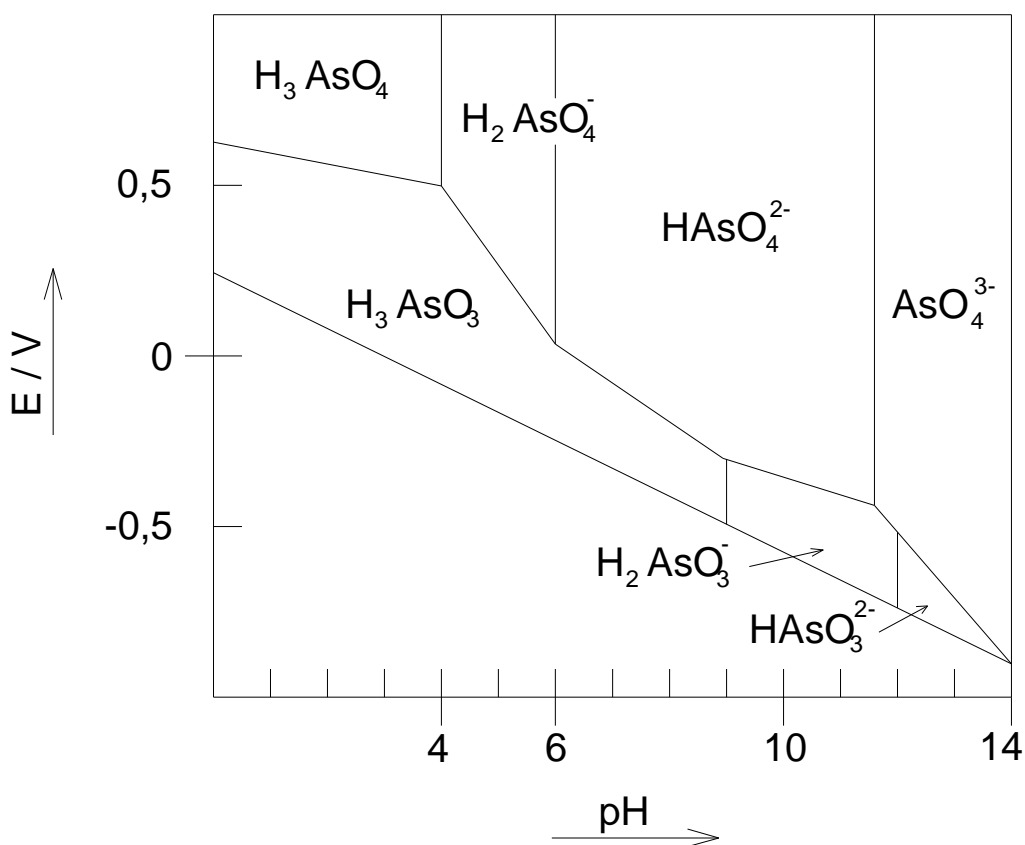
- odpadní vody z koželužen
- z textilního průmyslu (praní – doprovází fosfor, zušlechťování, barvení)
- ze sklářského průmyslu (zakalená bižuterní skla - kaliva, surovina pro výrobu skla),
- ze zemědělství - z arzenových pesticidů, insekticidů (např. pro konzervaci dřeva používaná kyselina trihydrogenarzeničná) a herbicidů (MSMA – metylarsonát sodný $NaMeHAsO_3$),
- z hutnictví (legující přísada) a z rudného průmyslu
- z důlních odpadních vod

2.2.2. Výskyt ve vodách

Arzen se v malém množství vyskytuje jako běžná součást podzemních i povrchových vod. Obvyklejší výskyt je v podzemních a častěji přímo minerálních vodách.

V České republice např. v oblasti Karlovarských minerálních vod jsou průměrné koncentrace As $150 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$, minerální voda IDA obsahuje cca $750 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ a pramen Glauber III obsahuje asi $800 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Pro srovnání prosté podzemní vody obsahují asi $5 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ As.

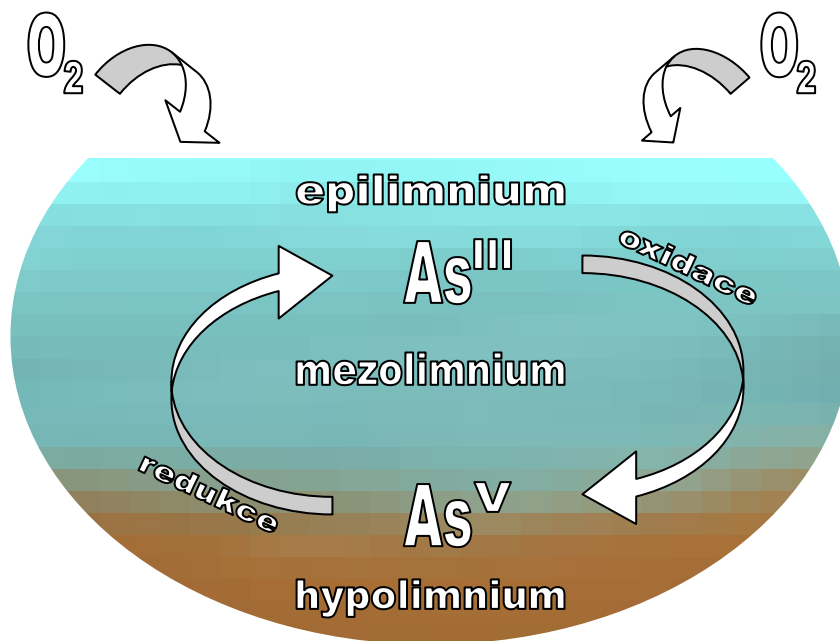
Mezi světová území s vysokými koncentracemi arzenu přírodního původu ve vodě patří oblasti v Bangladéši, v Čile, Číně, Indii, Maďarsku, Rumunsku a Thajvanu [1, 8].



Obrázek 1: Diagram převažující existence systému As kationtů

2.2.3. Formy výskytu

Arzen se ve vodě vyskytuje běžně ve dvou oxidačních stupních: III a V. přičemž nejstabilnější a tím i více zastoupený je As^V . Výskyt jednotlivých oxidačních forem arzenu ve vodě podléhá vertikální stratifikaci:



Obrázek 2: Schéma vertikální stratifikace As ve vodě

V epilimniu, kde je dostatek kyslíku, probíhá postupná oxidace As^{III} na As^V . Reakce probíhají biologickou činností fytoplanktonu, rozpuštěným kyslíkem, nebo působením oxidu manganu. Dále zde může docházet k adsorpci arzenu na oxidy železa a manganu. Dále zde může být arzen zakomponován do biomasy.

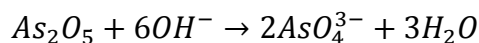
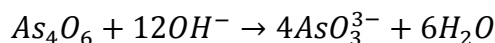
V hypolimniu nastává postupná redukce As^V na As^{III} , dále desorpce arzenu z hydratovaných oxidů a uvolňování z odumřelé biomasy.

V sedimentu probíhá opět redukce As^V na As^{III} . Zde se vyskytují především sulfidické formy arzenu, které jsou málo rozpustné a proto ve formě usazenin klesají.

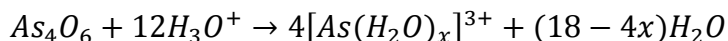
V sedimentu mohou mikrobiální činností vznikat methylderiváty (kyselina methyларzenitá a dimethyларzenitá), které pak přecházejí zpět do hypolymnia.

2.2.4. Sloučeniny arzenu

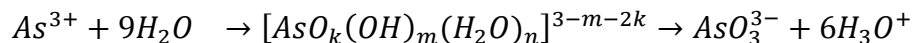
Jak bylo výše uvedeno, arzen se nejčastěji vyskytuje v oxidačním stupni III a V. Mezi nejobvyklejší sloučeniny patří oxid arzenitý a oxid arzeničný, což jsou amfoterní, kyselé látky, které se dobře rozpouštějí v roztocích hydroxidů alkalických kovů za vzniku arzenitanů a arzeničnanů.



Oxid arzenitý se částečně rozpouští i ve vodě, oxid arzeničný, který je kyslejší, je dobře rozpustný ve vodě. V silně kyselých roztocích arzenitých sloučenin vzniká hydratovaný kationt As^{3+} :



V kyselých roztocích As^V solí vzniká volná kyselina H_3AsO_4 . Oba druhy solí arzenu podléhají v roztocích hydrolýze, jejíž produktem jsou oxokomplexy a hydroxokomplexy. Příkladem je hydrolýza kationtu As^{3+} , kterou postupně vzniká v alkalickém prostředí arzenitý iont. [18]



2.2.5. Vlastnosti a význam

Účinky na zdraví

Tento prvek se v přírodě obvykle vyskytuje ve formě nerozpustných sulfidů. Bývá příčinou různých akutních i chronických nemocí. Je označován jako karcinogenní a teratogenní (způsobuje vrozené vady). Akutní otrava se projevuje zvracením, průjmy, svalovými křečemi, ochrnutím a zástavou srdce. Chronická otrava se projevuje ztrátou tělesné váhy, nechutenstvím a zažívacími potížemi.

Článek: Čína 2008: Stovky Číňanů se přiotrávily arzenem [5]

vloženo: 11. 10. 2008 10:50, autor: ČT24

„Šanghaj - Asi 450 vesničanů v jihozápadní Číně se přiotrávilo arzenem. Jedovatá látka unikla koncem září do řeky z úložiště odpadu státní továrny. Arzen je jedovatý - i menší množství může způsobit rakovinu, problémy s kůží a narušení srdečního rytmu. Jedovatá látka unikla koncem září z úložiště odpadu továrny státní společnosti Liuzhou China Tin Group Co., jež je třetím největším čínským výrobcem cínu. Vyšetřování zjistilo, že při silných deštích přetekl obsah úložiště do místní řeky. Obyvatelé vesnice onemocněli poté, co pili vodu obsahující arzen. Lékařskou pomoc začali lidé hromadně vyhledávat kvůli bolestem hlavy, opuchlému obličeji a rozostřenému vidění. Většina přiotrávených byla po krátké hospitalizaci propuštěna do domácí péče. V nemocnici zůstává 23 dětí a 32 starších lidí.“

Arzen ale nemá pouze negativní vliv na organismus. Krátkodobé užívání arzenových minerálních vod má léčivé účinky, protože podporuje tvorbu červených krvinek a ukládání tuků a bílkovin v těle.

2.3. Jílové minerály

Jíl je jedna z nejvíce zastoupené horniny na Zemi (křemičitany spolu s křemenem SiO_2 představují až 95% zemské kůry). Patří mezi usazené nezpevněné horniny složené z jílových minerálů (zejména fylosilikátů) a doprovodných příměsí (organická hmota, SiO_2 , živce, oxidy železa a hliníku apod.). Vzhledem k jeho některým výjimečným vlastnostem se jedná o hojně využívaný materiál.

Některé význačné vlastnosti jílu:

- vysoká plasticita
- malá velikost částic (jemná zrna většinou do velikosti 2nm – mohou mít vlastnosti koloidních směsí - schopnost sorpce, koagulace ze suspenzí)
- vysoký obsah vody
- vnitřní bobtnavost ve styku s vodou (až 12x zvětší objem)
- velký povrch s aktivními sorpčními centry
- snadná modifikovatelnost (lehce vyměnitelné kationy)

Nejčastější použití jílových minerálů:

- náplně výrobků pro pohlcování tekutin a pachů.
- těsnění vodních děl (přidávají se do betonů a omítek)
- plastifikátory do keramických hmot
- uplatňují se při čištění odpadních vod.
- v zemědělství při kompostování a zúrodnování půdy.
- také v potravinářském průmyslu např. při čerání vín, moštů či při stabilizaci piva, nebo opět jako pohlcovač vlhkosti (silkagel)
- ve farmaceutickém průmyslu jako plastifikátory při výrobě mastí, prášků a kosmetických krémů.

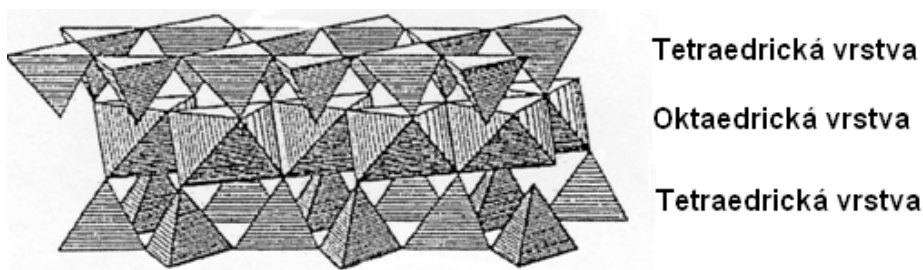
2.3.1. Klasifikace jílových minerálů

Samotných rozdělení jílových minerálů je více. Podle Weisse [9] se jílové minerály dělí na skupinu **fylosilikátů** a skupinu **jílových minerálů nepatřících mezi fylosilikáty** (zde patří především hydroxidy a oxidy hliníku a železa – např. minerál limonit). Samotná skupina fylosilikátů se dále dělí na planární a neplanární.

Skupiny patřící pod **planární fylosilikáty**:

- skup. serpentinu – kaolinu
- skup. mastku – pyrofilitu
- skup. slíd (např. muskovit, biotit)
- skup. křehkých slíd (např. andanit)
- skup. smektitů (např. montmorillonit)
- skup. vermikulitů (např. Mg-vermikulit)

Neplanární fylosilikáty mají strukturu podobnou planárním, ale vlivem periodického přerušování nebo ohnutí struktury byly modifikovány.

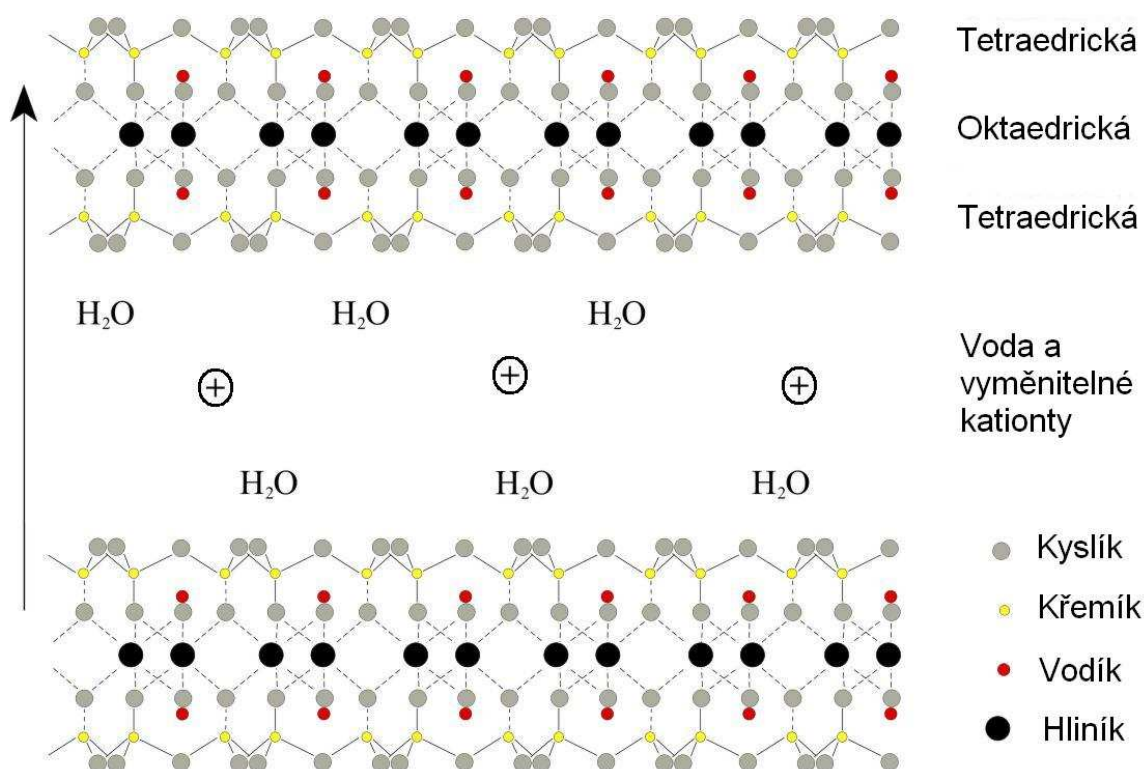


Obrázek 3: Prostorové polyedrické zobrazení vrstvy 2:1 smektitu [9]

2.3.2. Struktura fylosilikátů

Fylosilikáty jsou charakteristické svou vrstevnatou strukturou, jejichž základem jsou spojené tetraedry SiO_4 . Mimo síť tetraedrů mohou být fylosilikáty uspořádány do oktaedrické sítě, kdy spolu sdílí nejen vrcholy ale i hrany.

Sítě oktaedrů a tetraedrů částečně sdílejí kyslíkové atomy. Ve středech oktaedrů jsou kationty kovů (podle druhu silikátu hliníku, hořčíku, lithia, železa a dalších), ve středech tetraedrů je křemík, který (podle druhu silikátu) může být částečně substituován hliníkem. Jednotlivé tetraedrické vrstvy jsou na sebe poutány slabými vazbami (vodíkovými můstky nebo Van der Walsovými silami), na rozdíl od oktaedrických vrstev, kdy je spojení realizováno přes společnou rovinu kyslíkových atomů a vazby pak mají polarizovaný kovalentní charakter.



Obrázek 4: Schéma vrstevnaté struktury (v tomto případě montmorillonitu) [12]

Modifikace forem fylosilikátů (zejména smektitů a vermikulitů)

Modifikací fylosilikátů mohou vznikat umělé struktury s novými fyzikálními a chemickými vlastnostmi. V principu se nahrazuje mezivrství (v přírodní formě obsahuje vodu, popř. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ionty), novými částicemi (např. organické molekuly, komplexní ionty), které mění vlastnosti jílu žádaným způsobem.

Interkalace

Interkalace je vnášení látky (např. organické látky, ionty či komplexní sloučeniny) do mezivrstvy. Organické molekuly se adsorbují nejen na povrch ale interkalují právě do struktura mezivrstvy. Interkalace funguje na principu iontové výměny (organická molekula za kationt), nebo neutrální výměny (organická molekula za neutrální částici). Vzhledem k tomu že interkalanty bývají látky větších molekulových rozměrů, interkalace je obvykle provázena výraznou expanzí materiálu (zejména do výšky vrstvy).

Interkalované jíly se využívají jako selektivní adsorbenty, léčiva, nosiče opticky aktivních látek a nanokompozita.

Jíly jako selektivní sorbenty

Selektivní sorbenty (tj. látky zachycující jen určitý typ molekul) jsou založeny na interkalaci velkých komplexních kationtů v mezivrstevním prostoru silikátů (viz. Obr.6.). Tyto kationty působí v mezivrstvě jako pilíře a mezi nimi vznikají dutiny vhodné pro sorpci velkých organických molekul, např. nečistot z vodního prostředí, jako jsou polychlorované bifenylly či aromatické uhlovodíky. Které látky bude sorbent pohlcovat, je v dáno zejména rozměry mezer. [11]

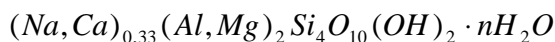
Charakteristika vybraných jílových minerálů

Montmorillonit

Montmorillonit je dioktaedrický smektit (vrstvy v poměru 2:1 – dvě tetraedrické s jednou středovou oktaedrickou vrstvou – viz. obr. 5). Vystupuje jako hlavní složka bentonitu, což je jílová hornina s převládajícím obsahem minerálů skupiny smektitů, nejčastěji montmorillonitu, méně beidellitu, saponitu aj. Jedná se o minerál s proměnlivým zastoupením kovů většinou podle naleziště – podle chemického složení se rozlišuje několik typů (např. Wyoming, Chambers, Otay). Ložiska bývají obvykle provázena chlority, muskovitem, illity a kaolinitem.

Charakteristickou vlastností montmorillonitu je možnost expanze, tj. adsorpce vody mezi jednotlivými vrstvičkami. Minerály montmorillonitové skupiny (někdy nazývané smektity) mají schopnost výměny iontů, jeví značně proměnlivý poměr SiO_7 ku R_2O_3 a jejich Al může být nahrazován železem a hořčíkem. Železnatý montmorillonit se nazývá nontronit, horečnatá odrůda saponit.

Krystalochemický vzorec idealizovaného montmorillonitu: [13]



2.4. Fyzikálně chemické principy sorpce

Adsorpce je jev na fázovém rozhraní, kdy za působení mezipovrchových sil dochází k zachycování látky z místa vyšší koncentrace. Adsorpce může probíhat na mezifázových rozhráních tuhá látka – plyn, tuhá látka – kapalina. Tuhá fáze se nazývá adsorbent, a plynná nebo kapalná fáze se nazývá absorbát. [15]

Adsorpce se podílí na distribuci prvků mezi fázemi, kumulaci látek v organismech a agregaci a transportu rozpuštěných látek, čímž ovlivňuje chemické složení vod.

Největší význam má adsorpce na hydratovaných oxidech kovů, křemičitanech a hlinitokřemičitanech. Obecně se jedná o polární absorbenty, u nichž se velikost povrchových sil uplatňuje příměrně velikosti povrchu absorbentu.

Nejrozšířenějším typem adsorpce v oblasti čištění vod je pak iontová adsorpce, která se uplatňuje při čiření vody např. při odstraňování právě arzenu, popřípadě chromu, olova a dalších aniontů. Funguje na principu sorpce daných aniontů na hydratovaných oxidech železa a hliníku.

2.4.1. Druhy adsorpce

Adsorpce se dělí do tří druhů podle podstaty sil, které váží absorbát k sorbentu.

Fyzikální adsorpce

- Není specifická
- Podstatou jsou van der Waalsovy síly
- Může dojít k vytvoření vícenásobné vrstvy absorbátu (tedy stoupá sorpční kapacita)

Chemisorpce

- Je specifická
- Podstatou je elektronová vazba
- Na povrch se může nasorbovat pouze jedna tenká vrstva absorbátu (menší kapacita sorpce)
- Sorpce probíhá pouze na aktivních centrech

Elektrostatická adsorpce

- Podstatou jsou coulombovské síly

Dělení absorbentů

Podle náboje:

- Polární (silikagel, hydratované oxidy, hlinitokřemičitany)
- Nepochární (aktivní uhlí)

Podle pH:

- Zásaditého charakteru (hydratované oxidy)
- Kyselého charakteru (silikagel, hlinitokřemičitany)

2.4.2. Kvalitativní popis adsorpce

Závislost adsorpce na koncentraci vyjadřují adsorpční izotermy, kterých existuje několik druhů.

Langmuirova adsorpční izoterma

Vhodná pro popis chemisorpce a elektrostatické adsorpce, kdy se tvoří pouze jedna vrstva absorbátu a všechna aktivní místa na povrchu jsou si rovnocenná (pravděpodobnost adsorpce je ve všech místech stejná). Adsorbované molekuly se navzájem neovlivňují.

$$a = a_{max} \frac{b \cdot c_r}{1 + b \cdot c_r}$$

a	adsorpční kapacita ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)
a_{max}	maximální adsorpční kapacita
c_r	rovnovážná koncentrace adsorbované látky
b	konstanta

Freundlichova adsorpční izoterma

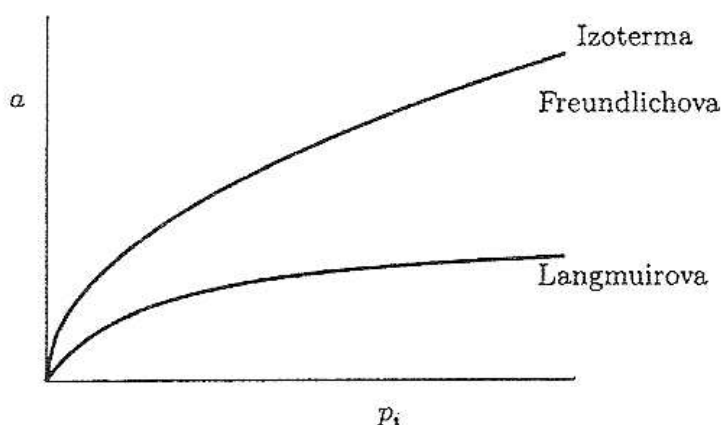
Nejstarší izoterma, vhodná pro popis fyzikální adsorpce, kdy dochází k vícevrstvému ukládání na povrchu a pro popis adsorpce na povrchu heterogenních látek (aktivní centra si nejsou rovnocenná).

$$a = k \cdot c_r^\beta$$

k, β	parametry charakteristické pro absorbovanou látku – hodnota konstanty k klesá s rostoucí teplotou
a	množství adsorbované látky na jednotku hmotnosti sorbentu
c_r	rovnovážná koncentrace rozpuštěné látky

Pro výpočty je vhodné převést rovnici do lineárního tvaru:

$$\ln a = \beta \ln c_r + \ln k$$



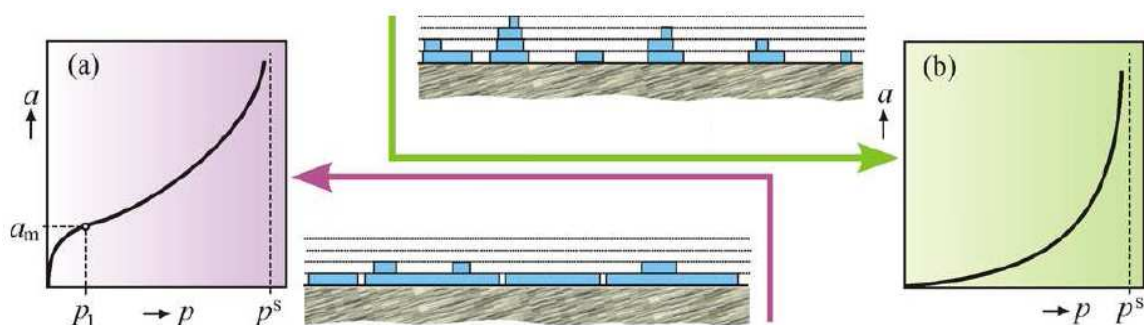
Obrázek 5: Adsorpční izotermy [16]

BET izoterma

Tato izoterma byla odvozena rozšířením Langmuierovy rovnice tak, aby byla vhodná pro popis vícevrstvé adsorpce na rovinných površích. Zejména se proto hodí pro popis fyzikální adsorpce, kde není počet vrstev omezen.

$$a = a_{max} \cdot \frac{C \cdot p_{rel}}{(1 - p_{rel}) \cdot [1 + (C - 1) \cdot p_{rel}]}$$

- a množství látky (plynu) adsorbovaného na jednotku hmotnosti sorbentu
- p_{rel} relativní tlak, poměr tlaku rovnovážného k tlaku nasycené páry absorbátu
- C konstanta (závisí na hodnotě adsorpčního a kondenzačního tepla)



Obrázek 6: Izotermy BET pro jednovrstvou (a) a vícevrstvou adsorpci (b) [17]

Na obrázku 6 jsou znázorněny adsorpční izotermy pro jednovrstvou adsorpci (a) a pro vícevrstvou adsorpci (b). U jednovrstvé adsorpce se další vrstvy tvoří až po zaplnění první vrstvy, přičemž k této situaci dochází pouze pokud je velikost konstanty $C > 1$. Naopak k vícevrstvé adsorpci dochází pokud $C < 1$ a tehdy se nevytváří souvislý film, ale na ostrůvcích první vrstvy se kondenzací tvoří druhá (vznikají “kapky“ absorbátu). Příkladem je adsorpce vodní páry na hydrofobním absorbentu. [17]

Temkinova izoterma

Izoterma, podobná Freundlichově izotermě, je vhodná pro popis chemisorpce.

$$a = k \cdot \ln c + n$$

a	adsorbované množství
c	rovnovážná koncentrace
k, n	konstanty

2.4.3. Adsorpce z roztoků

Funguje na molekulovém (absorbuje se celá molekula), nebo na iontovém principu (absorbují se převážně kationty / anionty – podle náboje povrchu tuhé fáze).

Na povrchu pevných látek, které jsou ve styku s roztokem, dochází k adsorpci rozpouštědla i rozpouštěné látky. Ke kvalitativnímu popisu bývají používány adsorpční izotermy (Freundlichova a Langmuierova – viz kapitola Kvalitativní popis adsorpce), ve kterých místo parciálních tlaků vystupují koncentrace. [16]

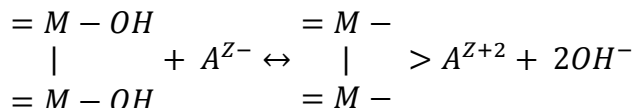
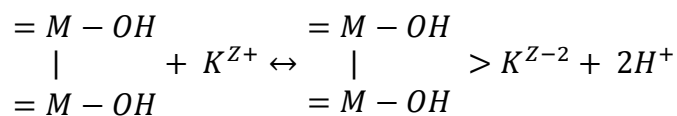
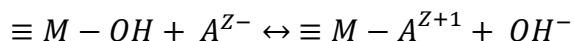
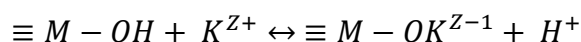
$$a = \alpha \cdot c_r^\beta; \quad a = a_{max} \frac{b \cdot c_r}{1 + b \cdot c_r}$$

α, β, a_{max}	parametry charakteristické pro rozpouštědlo, rozpouštěnou látku a adsorbát
a	množství adsorbované látky na jednotku hmotnosti sorbentu
c_r	rovnovážná koncentrace rozpouštěné látky

2.4.4. Adsorpce na hydratovaných oxidech

Adsorpce na hydratovaných oxidech je objasňována na *modelu iontové výměny*.

Adsorpce kationtu je vysvětlována jako jejich výměna za proton hydroxydové skupiny. U výměny aniontů se pak předpokládá, že v kyselém prostředí přijmou hydroxidové skupiny vodíkový kationt za vzniku $\equiv M - OH_2^+$ a zároveň se váže jako protiiont ekvivalentní množství aniontu, nebo dochází k přímé výměně skupiny OH za aniont v roztoku podle následujících rovnic: [1]



M	kov
K	kationt
A	aniont

Při malých hodnotách pH převažuje kladný náboj povrchu hydratovaného oxidu, z čehož vyplývá, že bude upřednostňovat anionty – ty se vyměňují za OH^- , které se následně uvolňují do prostředí. U vysokých hodnot pH platí toto pravidlo právě opačně.

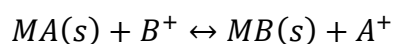
2.4.5. Adsorpce na hlinitokřemičitanech

Jak bylo naznačeno v předchozí kapitole, jílové minerály jsou tvořeny křemičitanovými tetraedry a hlinitanovými oktaedry. Mají koloidní charakter (dle velikosti částic) a jejich chování z hlediska možné sorpce úzce souvisí s pH. Při pH 6 až 8 se chovají jako měniče kationtů, jelikož náboj jejich povrchu se jeví záporný.

Měrný povrch jílových minerálů se pohybuje v desítkách $m^2 \cdot g^{-1}$ (pro porovnání – u písku je měrný povrch zhruba $3 m^2 \cdot g^{-1}$ a u aktivního uhlí 1000 – 2000 $m^2 \cdot g^{-1}$).

Iontová výměna, která v přírodě na hlinitokřemičitanech probíhá, je významným dějem, který ovlivňuje chemické složení přírodních vod. Jedná se o proces udržování rovnovážného stavu.

Schématická rovnice a následné odvození rovnovážného stavu:



$$\frac{a(A^+)}{a(B^+)} = K_{AB} \left[\frac{x(MA)}{x(MB)} \right]^n$$

a	aktivity jednotlivých složek v kapalně fázi
x	molární zlomky složky A a B v tuhé fázi
K_{AB}, n	konstanty, lze charakterizovat vyhodnocením experimentálních dat
n	empirický exponent, tedy odchylka rovnováhy od ideálního stavu

3, Experimentální část

3.1. Příprava experimentu

3.1.1. Použité chemikálie

- Standardní roztok arzenitanu sodného Na_3AsO_3 (0,02 mol p.a.) (Aldrich)
- Kyselina dusičná 65% p.a. (Merck)
- CPC – cetylpyridinium chlorid $C_{12}H_{38}NCl$ (Sigma Chemicals c.o.)
- CTMB – hexadecyltrimethylamonium bromid $C_{19}H_{42}NBr$ (Sigma Chemicals c.o.)
- Destilovaná voda a ředící voda (pro práci s AAS)
- Na-montmorillonit (Na-MMT) typu Wyoming (Crook Country, Wyoming, USA) $Na_{0,38}K_{0,04}(Ca_{0,12}Mg_{0,50}Fe_{0,41}Al_{2,90}Ti_{0,01}Mn_{0,01})(Si_8)O_{20}(OH)_4$ s kationtovou výměnnou kapacitou (CEC) $1,21 \pm 0,06 \text{ meq.g}^{-1}$ byl používán jako sorbent pro interkalaci tenzidy CPC a CTMB.

3.1.2. Použité přístroje a zařízení

- Atomový absorpční spektrometr AA280FS s plamenovou atomizací (vzduch-acetylén).
- Laboratorní analytické digitální váhy AB 104-S a AG 204
- Laboratorní mechanická třepačka GFL-3018
- Laboratorní odstředivka MPW-350
- Filtrační zařízení Sartorius
- Achátová třecí miska s tloučkem
- Rastrovací elektronový mikroskop XL 30 Philips SEM vybavený Robinsonovým detektorem elektronů

3.2. Postup experimentu

Pro studium adsorpce byla použita vsádková metoda. Nejprve byly připraveny interkalované formy montmorillonitu, pak příslušné pracovní roztoky. Po smíchání a sorpci byly adsorbované i původní roztoky změřeny na atomovém absorpčním spektrometru.

3.2.1. Příprava interkalátů

Interkalovaný montmorillonit byl připraven přidáním 100 ml roztoku příslušného tenzidu k navážce 0,2 g Na-MMT. Poté byl 24 hodin třepán na mechanické třepačce a nakonec byl pevný podíl zfiltrován podtlakovou filtrací (na zařízení Sartorius) a promyt destilovanou vodou. Interkalovaný montmorillonit byl poté vysušen a rozetřen.

Příprava roztoků tenzidů:

- CTM-MMT: $3,0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztok bromidu byl připraven z vypočtené navážky CTMB a doplněn směsí etanolu a vody (1:1).
- CP-MMT: $3,0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztok chloridu byl připraven z vypočtené navážky CPC a doplněn směsí etanolu a vody (1:1).

3.2.2. Postup přípravy adsorpce

Adsorpce As (III) na CPC-MMT, resp. CTM-MMT, byla provedena při laboratorní teplotě (20°C). Ze standardního roztoku arzenitanu sodného ($0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) byly připraveny pracovní roztoky o různých koncentracích $0,1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ až $5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ do odměrných baněk o objemu 200 ml. Pro každý vzorek bylo použito 0,1000 g čistého nebo interkalovaného montmorillonitu a 100 ml roztoku arzenitanu sodného odpovídající koncentrace. Směs v uzavřené polypropylenové lahvičce byla vložena do mechanické třepačky (při otáčkách $170 \text{ ot.} \cdot \text{min}^{-1}$) na dobu 24 hodin. Po uplynutí této doby byla suspenze odstředěna (při otáčkách $4200 \text{ ot.} \cdot \text{min}^{-1}$). Poté byl odstředěný roztok zfiltrován a všechny vzorky (původní i adsorbované) byly zakonzervovány 0,5 ml 65% p.a. HNO_3 .

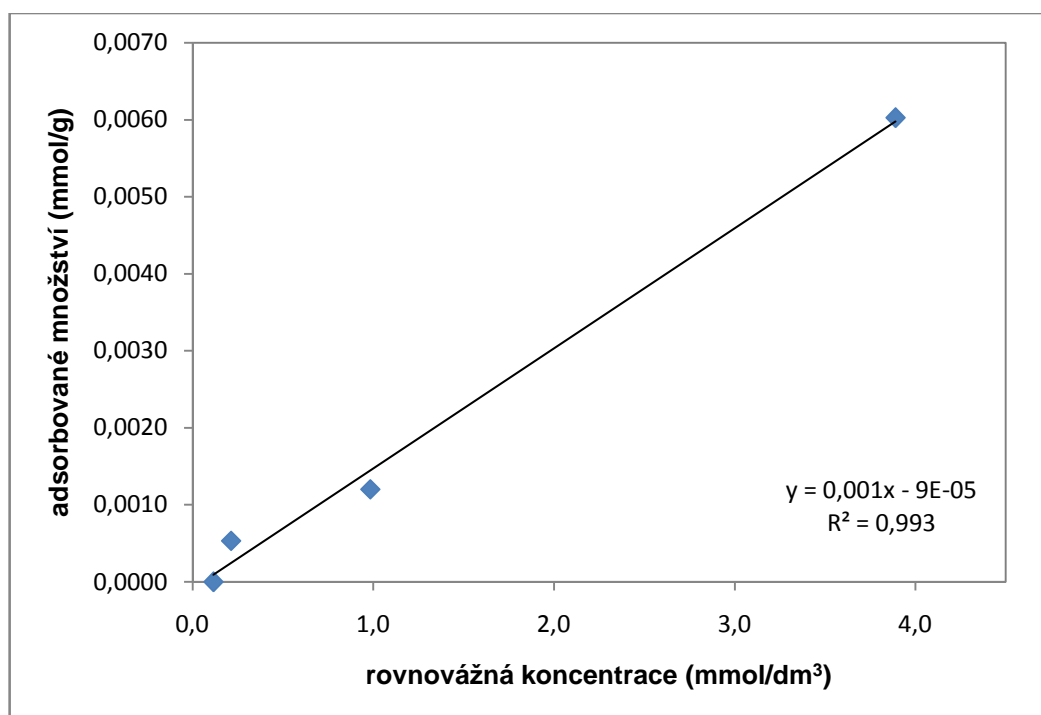
4, Výsledky a diskuze

4.1. Adsorpce As (III) na Na-MMT

Adsorpce na původním Na-MMT byla provedena podle postupu v kapitole 3.2.2. Konzervované roztoky (65% p.a. HNO_3) byly použity pro měření na atomovém absorpčním spektrometru pro stanovení rovnovážných koncentrací As (III). Množství adsorbovaného As bylo vypočteno ze vztahu:

$$a = \frac{(c_{poč} - c_{rov}) \cdot V}{m_n}$$

$c_{poč}$	počáteční koncentrace ($mmol \cdot dm^{-3}$)
c_{rov}	rovnovážná koncentrace ($mmol \cdot dm^{-3}$)
V	objem roztoku ($0,1 dm^{-3}$)
m_n	navážka pevné fáze Na-MMT (g)



Obrázek 7: Adsorpce As (III) na Na-MMT

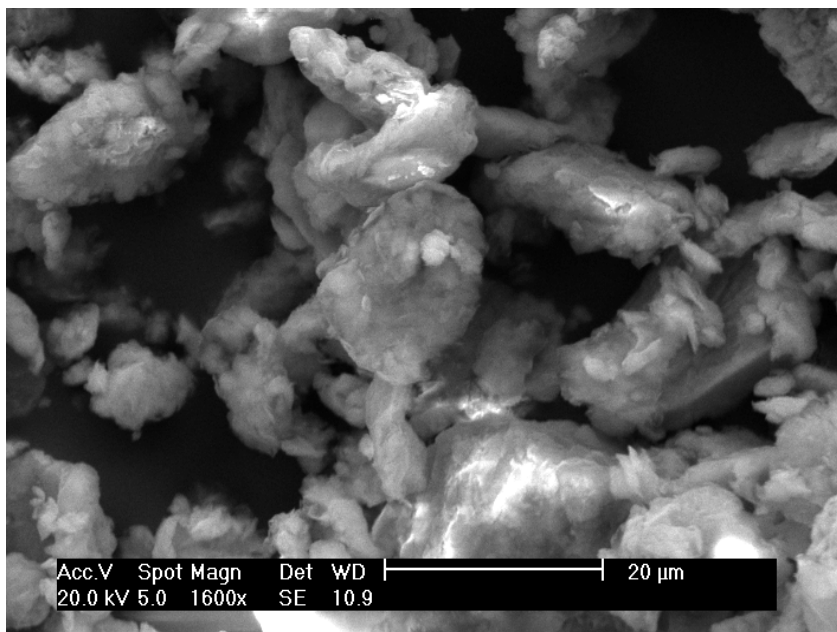
4.2. Hodnocení adsorpce As (III) na Na-MMT

Vzhledem k tomu, že vrstvy původního Na-MMT mají záporný náboj a As (III) je ve formě AsO_3^{3-} , byla účinnost sorpce velmi nízká, pravděpodobně z důvodu odpuzování stejného náboje MMT a AsO_3^{3-} . Většina výsledků měření na AAS byla v intervalu povolené chyby přístroje. Z tohoto důvodu bylo přistoupeno k interkalaci dvěma různými tensidů aby bylo docíleno snížení záporného náboje.

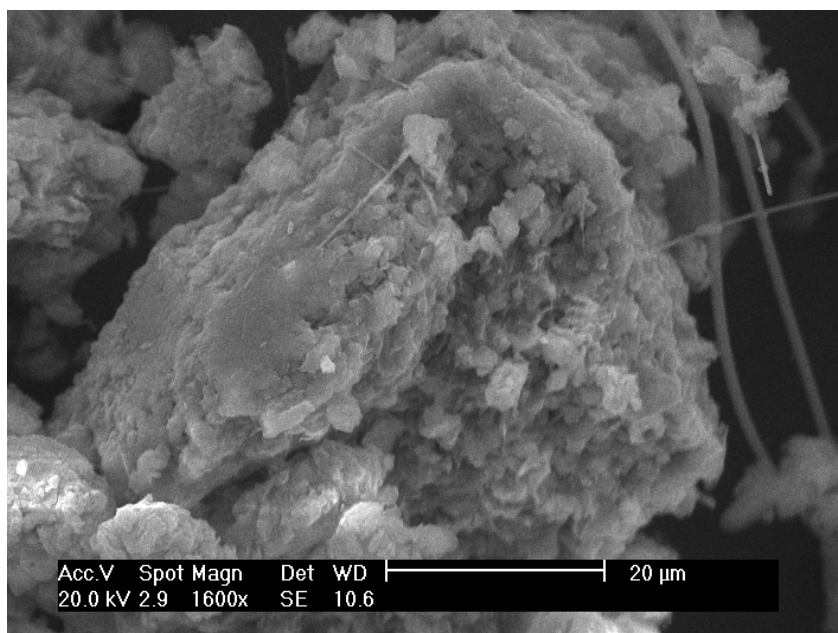
4.3. Adsorpce As (III) na interkalovaném MMT

Interkalované formy Na-MMT byly připraveny podle postupu v kapitole 3.2.2. Při sorpci As (III) na interkalovaném MMT lze předpokládat, že se sorbovaný arzenitý aniont může sorbovat na vrstvu tensidů, které snižují jeho záporný náboj vrstev MMT (viz dále kapitola 4.4). Proto interkalované formy MMT předpokládají vyšší účinnost adsorpce oproti původnímu Na-MMT.

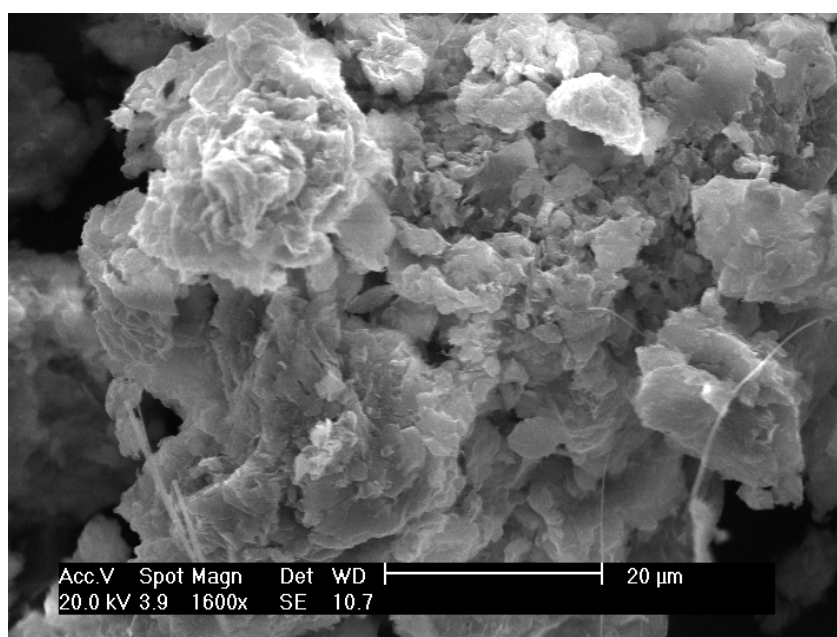
Na obrázku 8 až 10 je znázorněn povrch původního Na-MMT a obou interkalovaných forem CTM-MMT a CP-MMT.



Obrázek 8: Snímky povrchu Na-MMT z elektronového mikroskopu



Obrázek 9: Snímky povrchu CTM-MMT z elektronového mikroskopu



Obrázek 10: Snímky povrchu CP-MMT z elektronového mikroskopu

Na snímcích lze rozpoznat rozdíl v členitosti povrchu původního Na-MMT (viz obrázek 8) a MMT interkalovaného CTM (viz obrázek 9) a CP (viz obrázek 10). Částičky

MMT obohaceného hydrofobnějším tenzidem CTM mají tendenci se shlukovat do větších zrn, zatímco u CP-MMT si částečně zachovávají původní členění. Snímky byly pořízeny rastrovacím elektronovým mikroskopem s detektorem rozptýlených elektronů.

Naměřenými hodnotami byly proloženy linearizované závislosti Langmuierovy, Freudlichovy a Temkinovy izotermy. Jako regresní ukazatel byl použit koeficient R , u něhož nejvyšší hodnota určuje nejvhodnější řešení.

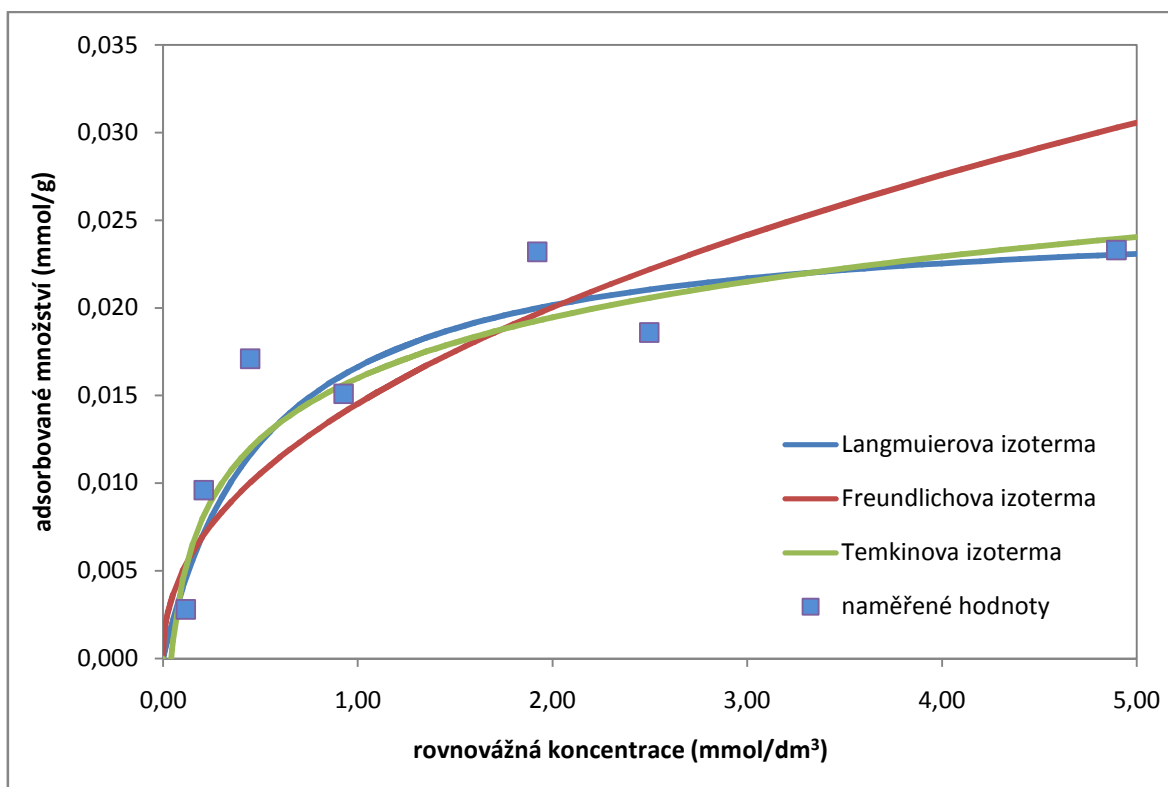
Tabulka 3: Vztahy pro výpočet jednotlivých izoterem a jejich linearizované tvary

Izoterma	Rovnice izotermy	Linearizovaná forma
Langmuierova	$a = a_m \cdot \frac{b \cdot c_e}{1 + b \cdot c_e}$	$\frac{c_e}{a} = \frac{1}{b \cdot a_m} + \frac{c_e}{a_m}$
Freudlichova	$a = k \cdot c_e^{\frac{1}{n}}$	$\ln a = \ln k + \frac{1}{n} \ln c_e$
Temkinova	$a = k \cdot \ln c_e + n$	-

Grafy použitých regresních křivek (viz obrázky 14 až 19) jsou uvedeny v příloze.

4.3.1. Adsorpční izotermy pro sorpci As (III) na CTM-MMT

Pomocí hodnot z tabulky 4 byly určeny grafy funkcí zmíněných izoterem. Podle hodnot regresního koeficientu R je patrné, že pro popis sorpce z roztoku Na_3AsO_3 na montmorillonit interkalovaný hexadecyltrimethylamonium bromidem je nejvhodnější Langmuierova izoterma, která má daný koeficient nejbližší jedné. Toto je zřejmé i z grafu (viz obrázek 11).



Obrázek 11: Adsorpční izotermy pro sorpci As (III) na CTM-MMT

Tabulka 4: Konstanty rovnic adsorpčních izoterem pro sorpci As na CTM-MMT

Izoterma:	a_m/n	b/k	R
Langmuierova	0,0256	1,8646	0,9834
Freudlichova	2,1645	0,1454	0,8479
Temkinova	0,1600	0,0050	0,9187

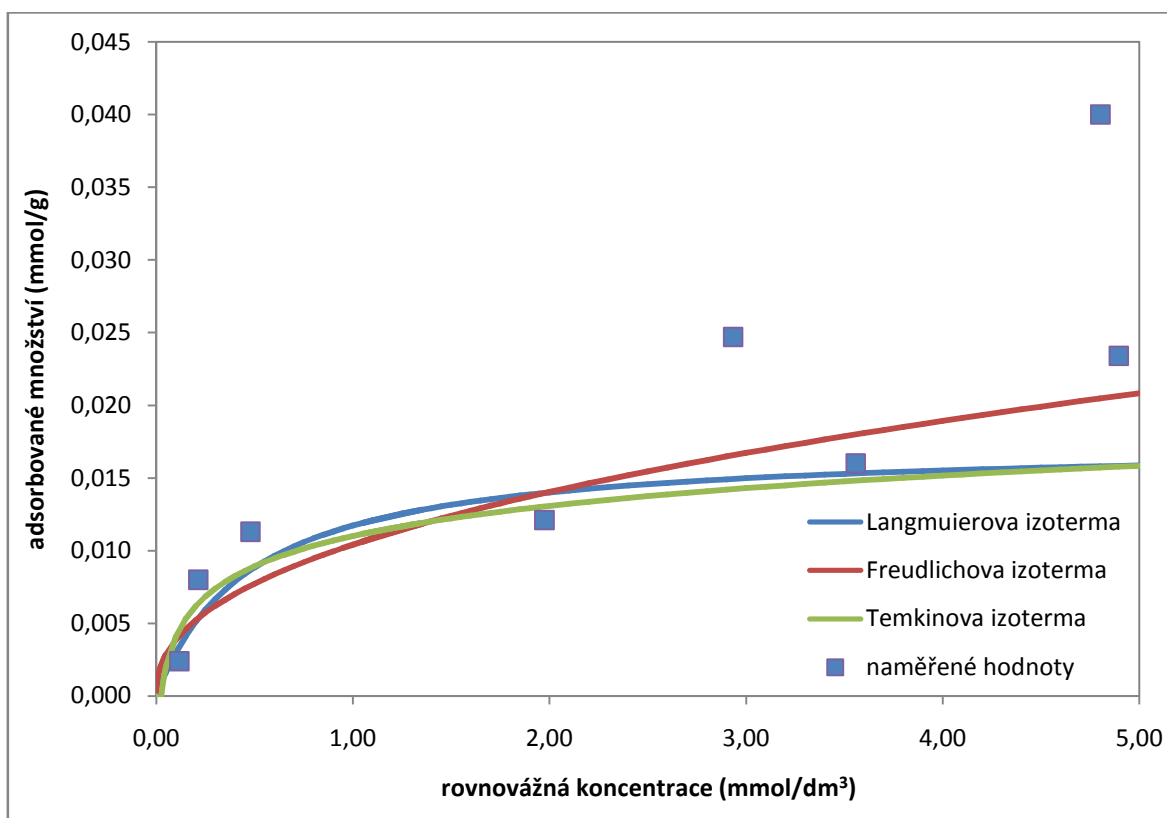
Pozn.: jednotky a_m [$\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$] a b [$\text{dm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1}$]

Izotermy z obrázku 11 mají následující konkrétní rovnice:

- Langmuierova $a = 0,0256 \cdot \frac{1,8646 \cdot c_e}{1 + 1,8646 \cdot c_e}$
- Freundlichova $a = 0,0104 \cdot c_e^{\frac{1}{2,1645}}$
- Temkinova $a = 0,0050 \cdot \ln c + 0,1600$

4.3.2. Adsorpční izotermy pro sorpci As (III) na CP-MMT

Graf funkcí izoterem pro experiment sorpce AsO_3^{3-} na montmorillonit interkalovaný cetylpyridinium chloridem je uveden v obrázku 12. Podle tabulky 5 je pro popis naměřených hodnot opět nejvhodnější Langmuierova izoterma s nejvyšším koeficientem regrese R.



Obrázek 12: Adsorpční izotermy pro sorpci As na CP-MMT

Tabulka 5: Konstanty rovnic adsorpčních izoterm pro sorpci As na CP-MMT

Izoterma:	a_m/n	b/k	R
Langmuierova	0,0174	2,0676	0,9808
Freudlichova	2,3202	0,0104	0,8390
Temkinova	0,0110	0,0030	0,9279

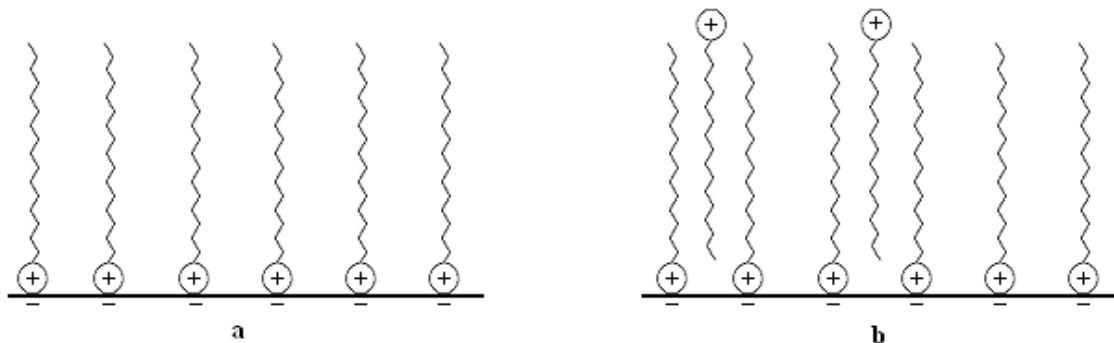
Pozn.: jednotky $a_m[mmol \cdot g^{-1}]$ a $b[dm^3 \cdot mmol^{-1}]$

Izotermy z obrázku 12 mají následující konkrétní rovnice:

- Langmuierova $a = 0,0174 \cdot \frac{2,0676 \cdot c_e}{1 + 2,0676 \cdot c_e}$
- Freudlichova $a = 0,0104 \cdot c^{2,3202}$
- Temkinova $a = 0,0030 \cdot \ln c + 0,0110$

4.4. Hodnocení schopnosti sorpce As (III) interkalovaného MMT

V porovnání s výsledky sorpce As (III) na původním Na-MMT vykazují jeho interkalované formy jednoznačně lepší schopnost zachytávání arzenitých aniontů. Při adsorpci As (III) na interkalovaném MMT lze předpokládat, že se arzenité anionty se zachycují na vrstvě navázaného tenzidu (viz obrázek 13). Z grafů na obrázku 12 je patrný značný nárůst v naměřeném adsorbovaném množství oproti izotermě při vyšších rovnovážných koncentracích. Velké adsorbované množství pravděpodobně způsobuje sorpce na nepravidelné dvojvrstvě tenzidu CP s kladným nábojem (viz obrázek 13).



Obrázek 13: Uspořádání jednovrstvé (a) a dvojvrstvé (b) adsorpce tenzidu na fylosilikát [19]

Na obrázku 13 je znázorněna vazba tenzidů CP resp. CTM na povrch montmorillonitu. Pro tenzid CTM se předpokládá jednovrstvé uspořádání (viz obrázek 13a) a pro tenzid CP uspořádání dvojvrstvé (viz obrázku 13b). Nepravidelným uspořádáním dvojvrstvy CP s nepravidelným kladným nábojem lze vysvětlit výrazně vyšší adsorbované množství As (III) od rovnovážné koncentrace $3 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ v grafu na

obrázku 12. Pro hodnoty s nižšími rovnovážnými koncentracemi do $2,5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ jsou si CTM-MMT a CP-MMT rovnocenné.

Při porovnání maximální adsorpční kapacity a_m se zdá být vhodnějším sorbentem As (III) CTM-MMT ($a_m(\text{CTM} - \text{MMT}) = 0,0256 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), vypočtená kapacita CP-MMT ($a_m(\text{CP} - \text{MMT}) = 0,0174 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) je téměř o polovinu menší. Nutno ovšem dodat, že body vysokých koncentrací nebyly do výpočtu zahrnuty, protože pro jejich popis není typ použité izotermy vhodný. Z tohoto důvodu může být reálná maximální kapacita sorpce As (III) na CP-MMT výrazně vyšší. Pro ověření tohoto tvrzení je nezbytné rozšířit počet měřených hodnot právě v pásmu vyšších koncentrací.

5, Závěr

Bakalářská práce je věnována studiu sorpce arzenu ve formě AsO_3^{3-} na sodný a interkalovaný formu montmorillonitu (CTM-MMT, CP-MMT). Rovnovážné koncentrace As (III) po adsorpci byly měřeny metodou plamenové atomové absorpční spektrometrie. Ke studiu adsorpce byly použity linearizované izotermy Langmuierova, Freudlichova a Temkinova. Hodnoty regresních koeficientů ukázaly, že nejvhodnější křivkou pro popis adsorpce na Na-MMT, CTM-MMT i CP-MMT je Langmuierova izoterma.

Původní sodná forma montmorillonitu vykazovala velmi malou účinnost adsorpce, z důvodu odpuzování záporných náboju vrstev MMT a AsO_3^{3-} , proto bylo přistoupeno k interkalaci kationovými tenzidy CP a CTM. Na interkalovaných formách montmorillonitu pravděpodobně došlo k redukci záporného náboje vrstev. Při porovnání schopnosti sorpce CP-MMT a CTM-MMT se při nižších rovnovážných koncentracích zdá být účinnější sorbent právě CTM-MMT, který téměř dvojnásobně převyšuje maximální adsorbované množství CP-MMT. Během experimentální fáze byla zjištěna případná další možnost sorpce As (III) na nepravidelnou dvojvrstvu CP-MMT při vyšších rovnovážných koncentracích.

Navazující diplomová práce se bude zabývat zvýšení schopnosti sorpce AsO_3^{3-} a případně i AsO_4^{3-} na původním a interkalovaném MMT. Dále bude zkoumán vliv vrstvy CP na sorpci AsO_3^{3-} , popřípadě AsO_4^{3-} .

6, Literatura

- [1] PITTER, P. *Hydrochemie*. 2. vyd., Praha : Vydavatelství VŠCHT, 1990. 568 s. ISBN 80-03-00525-6.
- [2] *Arzen* [online]. 2008 , 11.11.2008 [cit. 2008-11-24]. Dostupný z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Arzen>>.
- [3] GREENWOOS N. N., EARNSHAW A., *Chemie prvků – svazek 1*, 1. vyd., Praha : Informatorium, 1993. 793 s. ISBN 80-85427-38-9.
- [4] *Adenosintrifosfát* [online]. 2008 , 18. 11. 2008 [cit. 2008-11-24]. Dostupný z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Adenosintrifosf%C3%A1t>>
- [5] ČTK. *Stovky Číňanů se přiotrávily arzenem* [online]. 11. 10. 2008. ČT24, 2008 , [cit. 2008-11-28]. Dostupný z WWW: <<http://www.ct24.cz/svet/31877-stovky-cinanu-se-priotravily-arzenem/>>.
- [6] *Arzen* [online]. 2008, 11.11.2008 [cit. 2008-11-24]. Dostupný z WWW: <<http://voda.chmi.cz/ojv2/htm/pasporty/kovy/arzen.htm>>
- [7] PISKAČ P., ČERMÁK V. *Ekotoxikologická databáze – Arzen* [online]. 1996-2004 [cit. 2008-11-24]. Dostupný z WWW: <<http://www.piskac.cz/ETD/Default.htm>>
- [8] SALAVA P., ČERMÁK J., SMĚLÝ O., KRATOCHVÍL M., KOUBÍK J., BROŽ M., *Výzkum a pilotní ověřování nových sanačních technologií a způsobů průzkumných postupů při odstraňování SEZ - Závěrečná zpráva I. etapy r. 2003*, [online]. 2003 , [cit. 2008-11-24]. Dostupný z WWW: <<http://www.ekosystem.cz/vav/x/11.htm>>
- [9] WEISS, Z., KUŽVART, M. *Jílové minerály jejich nanostruktura a využití*. 1. vyd., Praha : Karolinum, 2005. 281 s. ISBN 80-246-0868-5.
- [10] PETRÁNEK, J., *Geologická encyklopedie on-line*, [online]. 2007, [cit. 2009-02-24]. Dostupný z WWW: <<http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?fylosilikaty>>
- [11] ČAPKOVÁ, P. *Jíly nejen v optoelektronice a farmacii: Jílové minerály ve vývoji nových materiálů*. VESMÍR [online]. 2000, č. 79 [cit. 2009-02-24], s. 617-618. Dostupný z WWW: <<http://www.vesmir.cz/clanek.php3?CID=5460>>.

- [12] *Montmorillonite* [online]. 2007, [cit. 2009-02-24]. Dostupný z WWW: <<http://en.wikipedia.org/wiki/File:Montmorillonite-en.svg> >
- [13] *Bentonit, Vermikulit* [online]. 2006, [cit. 2009-02-24]. Dostupný z WWW: <<http://geologie.vsb.cz/loziska/loziska/nerudy/bentonit.html>>
- [14] *Vermikulit* [online]. 2006, [cit. 2009-02-24]. Dostupný z WWW: <<http://geologie.vsb.cz/loziska/loziska/nerudy/vermikulit.html>>
- [15] MAJEROVÁ, P. *Sorpce těžkých kovů interkalovanými jílovými minerály*, diplomová práce, Ostrava: VŠB-TUO, 2008. 79 s.
- [16] MALIJEVSKY A., a kol., *Breviář z fyzikální chemie II*, 1.vyd., Praha: VŠCHT Praha, 1998. ISBN 80-7080-298-7
- [17] BARTOVSKÁ L., ŠIŠKOVÁ M., *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 5. vyd. Praha : VŠCHT Praha, 2005. ISBN 80-7080-579-0
- [18] KLIKORKA, J., HÁJEK, B., VOTINSKÝ, J., *Obecná a anorganická chemie*. 2. vyd., Praha: SNTL, 1989.
- [19] PRAUS P., et al., *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, vol.304, p.29-36

Seznam obrázků

Obrázek 1: Diagram převažující existence systému As kationtů	18
Obrázek 2: Schéma vertikální stratifikace As ve vodě	19
Obrázek 3: Prostorové polyedrické zobrazení vrstvy 2:1 smektitu [9]	23
Obrázek 4: Schéma vrstevnaté struktury (v tomto případě montmorillonitu) [12]	24
Obrázek 5: Adsorpční izotermy [16]	29
Obrázek 6: Izotermy BET pro vícevrstvou adsorpci [17]	29
Obrázek 7: Adsorpce As (III) na Na-MMT	35
Obrázek 8: Snímky povrchu Na-MMT z elektronového mikroskopu	36
Obrázek 9: Snímky povrchu CTM-MMT z elektronového mikroskopu	37
Obrázek 10: Snímky povrchu CP-MMT z elektronového mikroskopu	37
Obrázek 11: Adsorpční izotermy pro sorpci As (III) na CTM-MMT	39
Obrázek 12: Adsorpční izotermy pro sorpci As na CP-MMT	40
Obrázek 13: Uspořádání adsorpce tenzidu na fylosilikát [19]	41

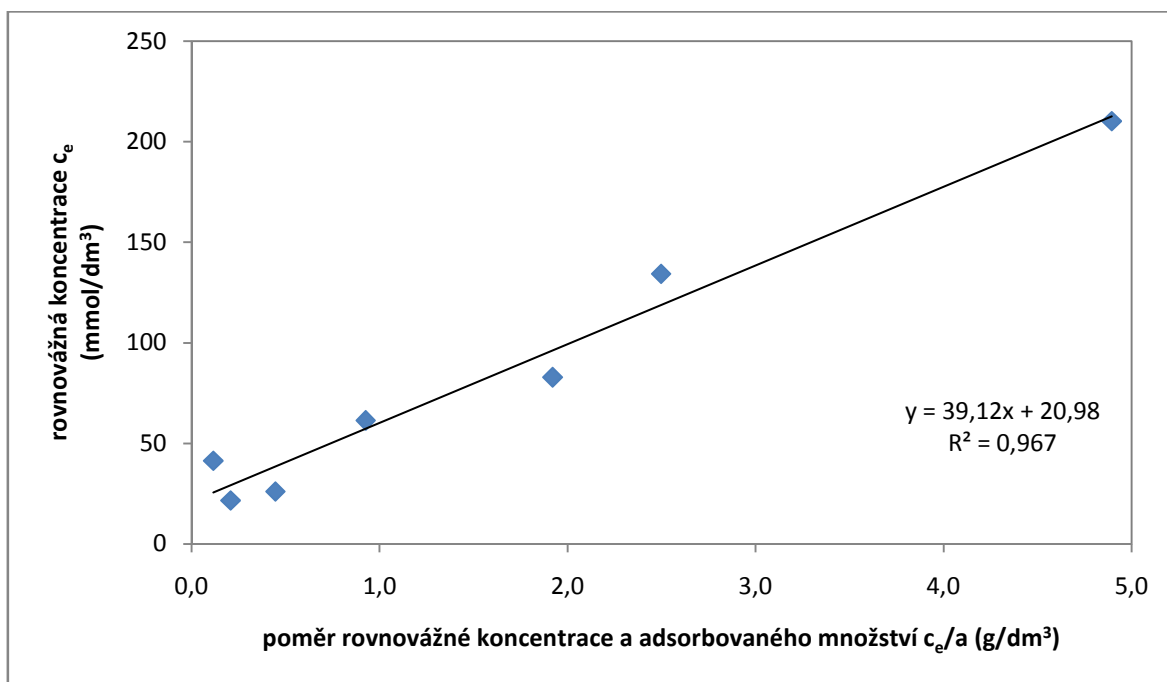
Seznam tabulek

Tabulka 1: Kvalitativní limity pro koncentraci vybraných kovů ve vodě [8]	15
Tabulka 2: Charakteristika prvku Arzen [2]	16
Tabulka 3: Vztahy pro výpočet jednotlivých izoterem a jejich linearizované tvary	38
Tabulka 4: Konstanty rovnic adsorpčních izoterem pro sorpci As na CTM-MMT	39
Tabulka 5: Konstanty rovnic adsorpčních izoterem pro sorpci As na CP-MMT	40

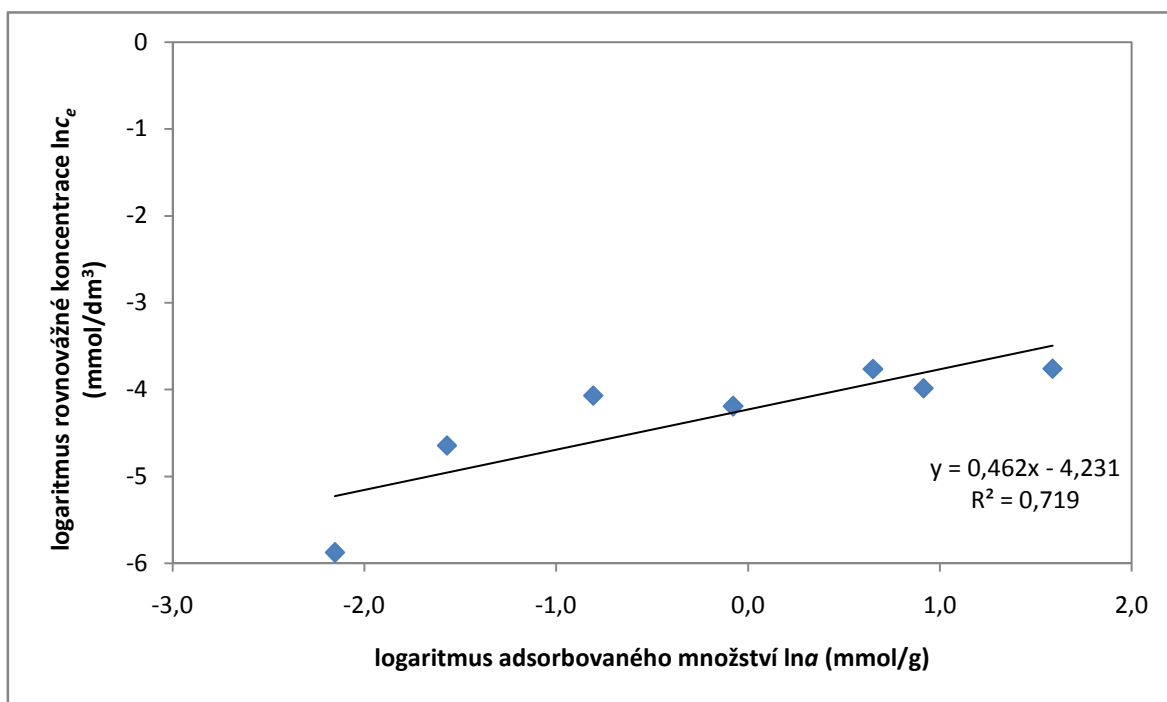
Seznam příloh

Obrázek 14: Regresní křivka Langmuierovy izotermy sorpce As (III) na CTM-MMT	49
Obrázek 15: Regresní křivka Freundlichovy izotermy sorpce As (III) na CTM-MMT	49
Obrázek 16: Regresní křivka Temkinovy izotermy sorpce As (III) na CTM-MMT	50
Obrázek 17: Regresní křivka Langmuierovy izotermy sorpce As (III) na CP-MMT	50
Obrázek 18: Regresní křivka Freundlichovy izotermy sorpce As (III) na CP-MMT	51
Obrázek 19: Regresní křivka Temkinovy izotermy sorpce As (III) na CP-MMT	51

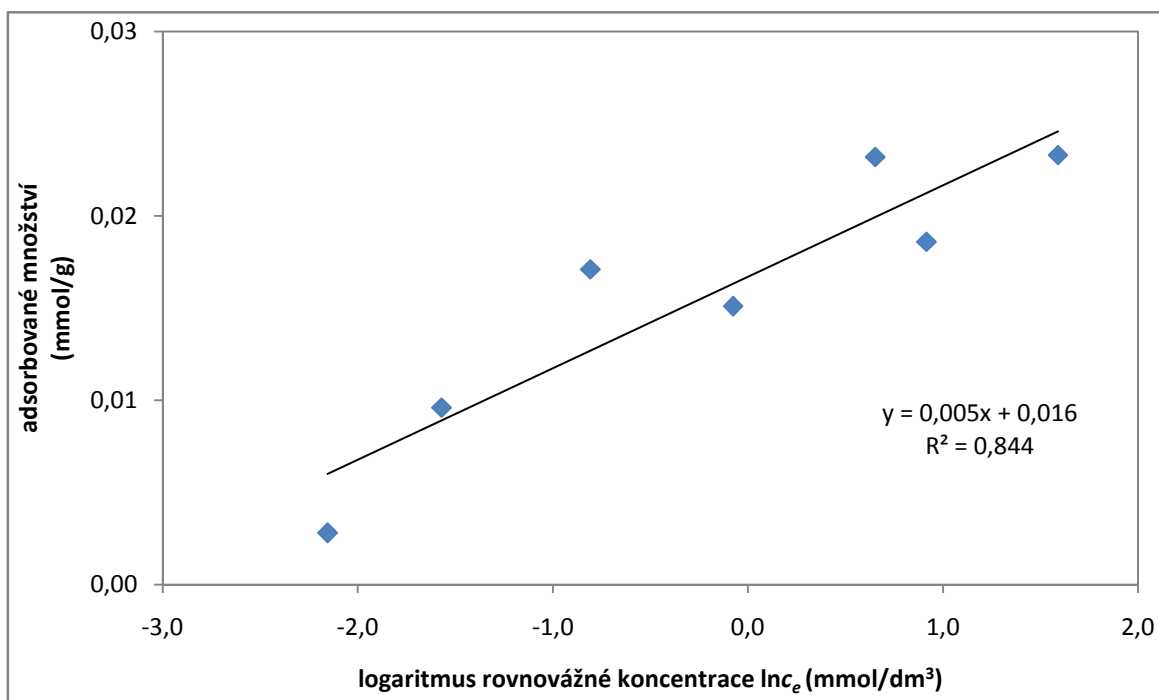
Příloha



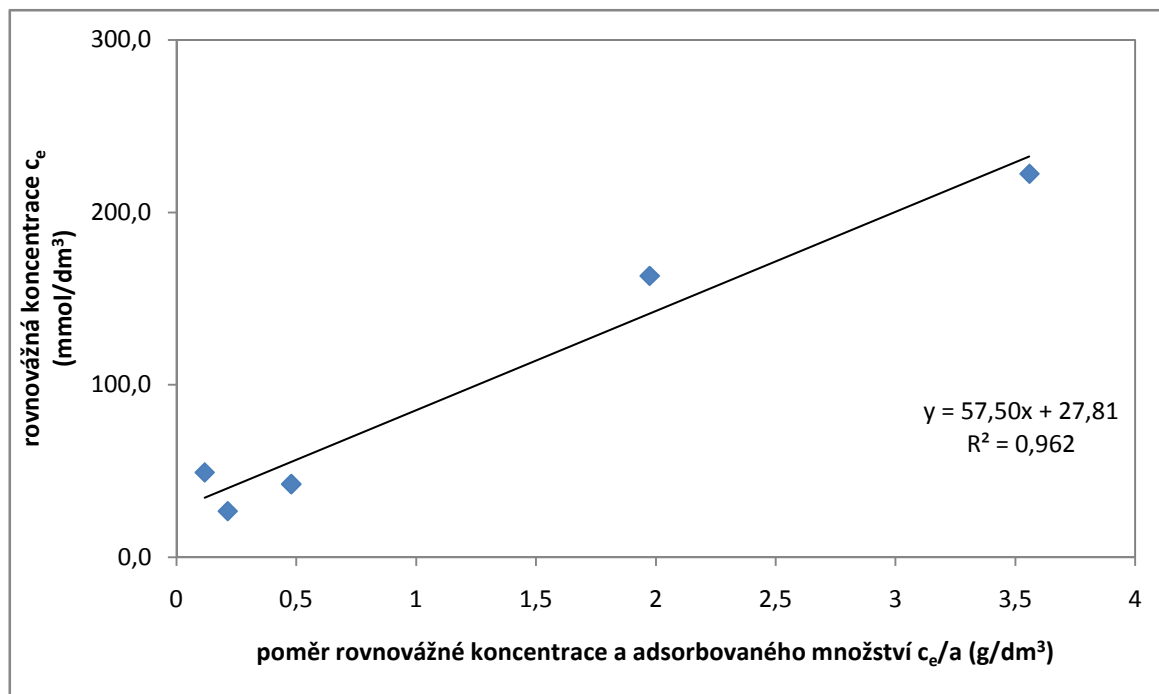
Obrázek 14: Regresní křivka Langmuierovy izotermy sorpce As (III) na CTM-MMT



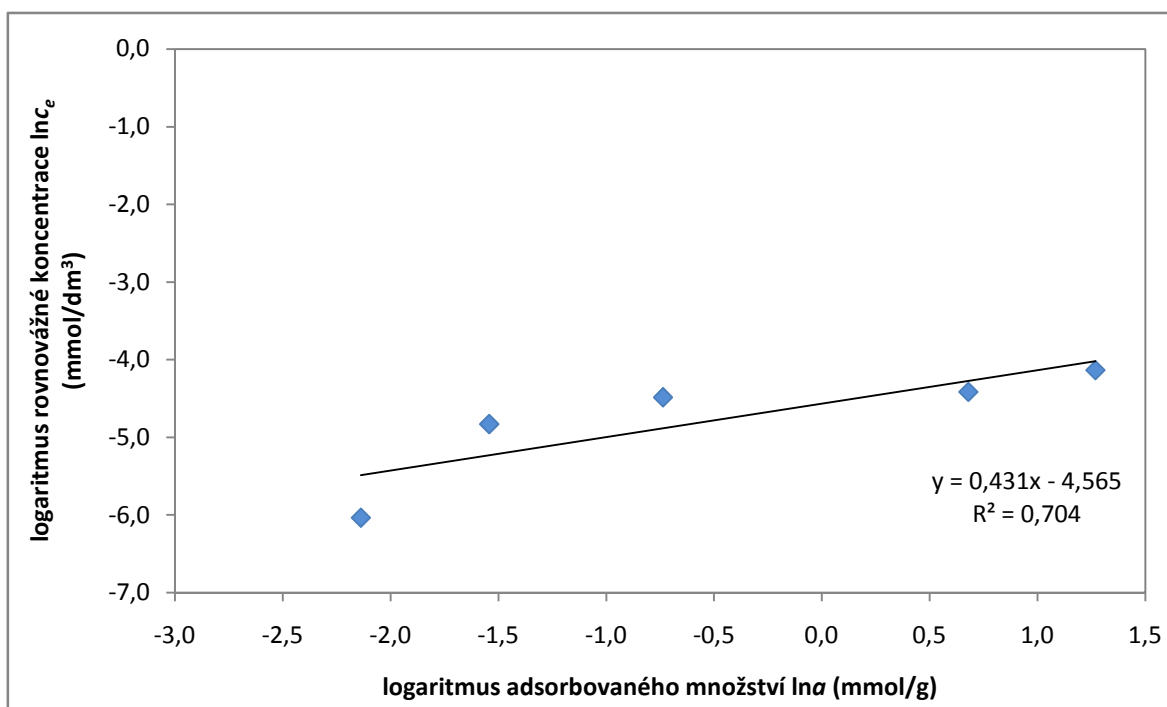
Obrázek 15: Regresní křivka Freundlichovy izotermy sorpce As (III) na CTM-MMT



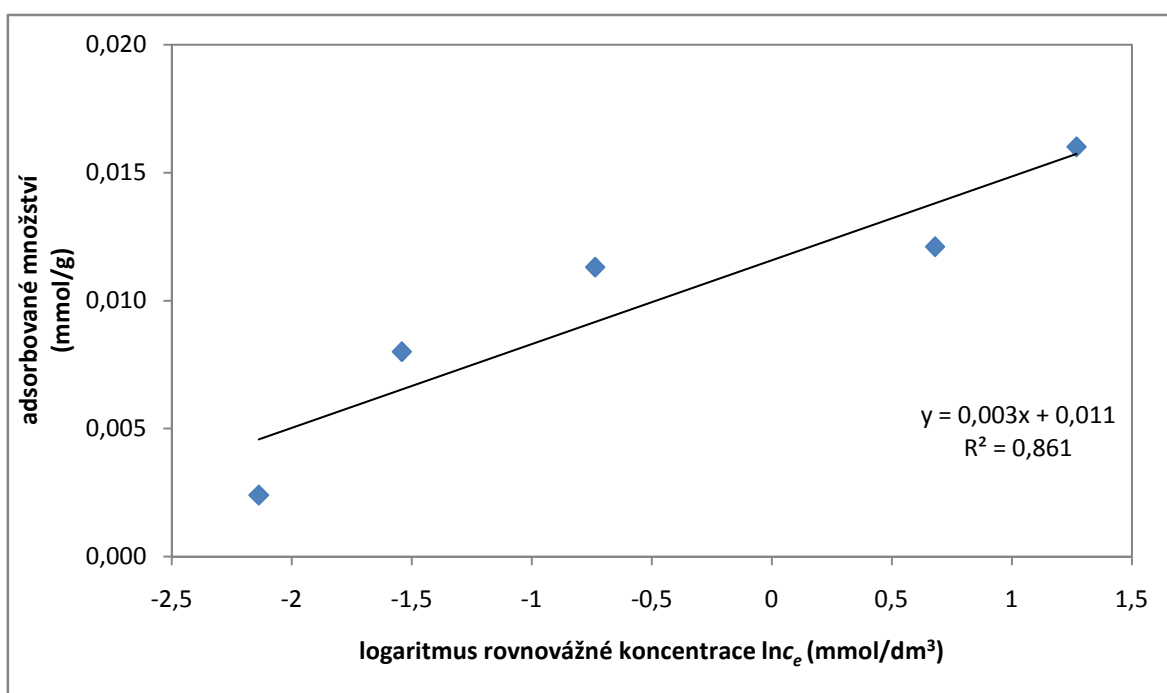
Obrázek 16: Regresní křivka Temkinovy izotermy sorpce As (III) na CTM-MMT



Obrázek 17: Regresní křivka Langmuierovy izotermy sorpce As (III) na CP-MMT



Obrázek 18: Regresní křivka Freundlichovy izotermy sorpce As (III) na CP-MMT



Obrázek 19: Regresní křivka Temkinovy izotermy sorpce As (III) na CP-MMT